



TITLE:

Spectroscopic Studies on the Excited States  
of 4-(9-anthryl) aniline and its Dynamics of  
the Charge Transfer State Formation(  
Abstract\_要旨)

AUTHOR(S):

Ri, Songyon

---

CITATION:

Ri, Songyon. Spectroscopic Studies on the Excited States of 4-(9-anthryl) aniline and its Dynamics of the Charge Transfer State Formation. 京都大学, 1997, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1997-03-24

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/202453>

RIGHT:

氏 名	リ 李	ソン 宣	ギョ 京
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)		
学 位 記 番 号	理 博 第 1828 号		
学位授与の日付	平 成 9 年 3 月 24 日		
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当		
研究科・専攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻		
学位論文題目	Spectroscopic Studies on the Excited States of 4-(9-anthryl) aniline and its Dynamics of the Charge Transfer State Forma- tion (4-(9-アントリル) アニリンの励起状態と電荷移動反応の分光学的 研究)		

論文調査委員	(主 査) 教 授 梶 本 興 亜	助教授 大 島 康 裕	教 授 志 田 忠 正
--------	----------------------	-------------	-------------

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文では、これまで液相で研究されてきた内部回転電荷移動状態 (Twisted Intramolecular Charge-Transfer state, TICT state) を超音速ジェット中で研究する試みを行っている。その結果、これまで考えられてきた TICT 状態とは大きく異なる新しい電荷移動状態を見だし、その原因が内部回転ポテンシャルに大きく依存していることを報告している。TICT 状態は、生体内における電荷伝達機構の中で重要な働きを担うと考えられており、液相中では多くの研究がおこなわれてきた。しかし、液相中の分子について、内部回転の情報を分光学的に得ることは非常に難しく、内部回転と電荷移動反応との関係付けは定性的なものに終わっていた。この困難を克服するためには、問題の分子の内部回転ポテンシャルを、超音速ジェット中での精密なスペクトルに基づいて解析することが必要である。

本論文は、5章よりなっている。第1章で電荷移動状態の研究の歴史をレビューし、この研究の位置づけをしている。ここでは、液相での研究の結果判明した挙動が全く異なる代表的な2種の化合物 (ビアントリル (BA) と4-アントリルジメチルアニリン (ADMA)) について、その挙動の違いを分子構造および電子構造の違いに基づいて解き明かすことを目的に掲げている。さらに、ジェットでの研究に適した類似の新しい分子 (ADMA の代わりにアントリルアニリン (AA)) を合成することを提案している。第2章では、合成された AA が液相中で ADMA と同様の挙動を示し、対比的な研究に適した化合物であることを確認している。第3章では、ジェット分光の手法を用いて AA のレーザー誘起蛍光 (LIF) スペクトルを観測し、このスペクトルが2種類のプログレッションからなっており、それぞれが別な電子励起状態に由来していることを示している。即ち、通常のアントラセンの励起状態 (LE 状態) の近傍に、電子移動 (CT) 状態の性質を持った特別な電子状態が存在すると考えられる。

第4章は本論文の中心となる研究内容が記載されており、LIF スペクトル、ホットバンドスペクトル、

高分解能 LIF スペクトルの観測の他、寿命測定を行っている。寿命測定によって、2つの電子状態が存在することを確認した後、これらの電子状態の各々の内部回転ポテンシャルエネルギー曲面を求めている。まず、ホットバンドスペクトルにより基底状態のエネルギーレベル間隔を確定し、これを用いて基底状態の内部回転ポテンシャルを求めた。次いで、高分解能 LIF スペクトルにおける回転線の強度分布から、励起状態の平衡内部回転角が50度付近であることを推定し、これに基づいて三角関数基底波動関数を用いた詳細な計算から LE 状態の内部回転ポテンシャルを求めている。CT 状態に由来する光吸収はかなり弱く、これはアントラセンとアニリンが直交しているときに CT 状態が禁制遷移であることに由来している。角度が90度からずれると、LE 状態と CT 状態が混合し、CT 状態に由来する吸収も許容になる。申請者は、2つの電子状態間に内部回転角に依存するカップリングがあると考えて、電子状態を解き直し、LIF スペクトルの位置と強度を最もよく再現させるようにして、CT 状態の内部回転ポテンシャル曲線を求めることに成功した。その結果、CT 状態の平衡内部回転角も約50度であることが判明した。

一般に、ここで取り上げられているような分子の CT 状態は、無極性雰囲気では LE 状態よりずっと高いエネルギー準位にあり、極性溶媒中で初めて安定化され、電荷分離した直交型の構造をとると考えられてきた。しかし、本研究で得られた CT 状態は、全く予想と異なり、無極性雰囲気ですでに LE 状態に近いエネルギーを持ち、非直交である。このような、異常な CT 状態の存在が、BA と ADMA との間の著しい挙動の差異を生むことになっていると結論することが出来る。

第5章では、AA に無極性及び極性の溶媒が付着した「溶媒和型クラスター」をジェット中に生成させ、CT 発光およびその寿命の観測を行っている。その結果、溶媒の種類によって AA 分子への溶媒和の位置が異なり、これが LIF スペクトルのピーク位置や CT 発光の強度に影響を与えていると推察された。

以上、本論文は、これまで考えられていた内部回転型の CT 状態とは全く異なるタイプの電荷移動状態が形成されることを、内部回転ポテンシャルを分光学的に評価することによって初めて示したものである。

## 論文審査の結果の要旨

内部回転を伴う電子移動反応は、内部回転が電子移動の効率を制御するという意味で注目を集めてきた。特に生体内の光合成過程における電荷分離の効率は内部回転と深く関わっているとされる。しかし、これまでの溶液中での研究からは、内部回転ポテンシャルに関する情報が得られないため、議論は推定の域を出ず確証に乏しかった。ジェット分光の成功は、電荷分離を引き起こすような大きな有機分子の分光研究を可能にし、内部回転に関する情報も簡単な分子については容易に得られるようになった。本研究は、このような背景を基に、電荷分離の挙動において全く異なるとされる2つの代表的な分子に焦点を当て、内部回転と電荷分離の関係を具体的に明らかにしようと試みている。

すでに、正常な挙動を示すとされるピアントリル (BA) については内部回転ポテンシャルが求められているので、この分子と対比をなすアントリルジメチルアニリン (ADMA) の内部回転ポテンシャルと電子状態を観測して、2つの分子の構造と電荷分離の挙動の差異を関連づけようとしたのが本論文の具体的内容である。申請者は、ADMA がジェット分光を用いてもなお複雑すぎることを考えて、同じ性質を持ちながら簡単なスペクトルを与えるアントリルアニリン (AA) を実際には用いている。

まず、AA が ADMA と同じ挙動を示すことを液相中の実験から示し、次いでジェット中でのレーザー誘起蛍光スペクトルを観測している。このスペクトルの解析の結果、2種類のプログレッションの存在が明らかになり、一方は通常のアントラセンの励起に対応する LE 電子状態、他方は  $\text{NH}_2$  基の存在による電荷移動 (CT) 型の性質を持った電子状態であると推論している。これを確認するために、ホットバンドスペクトル、ホールバーニングスペクトル、高分解能スペクトルを観測した。

LE 状態の内部回転ポテンシャルは50度付近に安定平衡角を持ち、90度の回転障壁は  $500\text{ cm}^{-1}$  である。これに対し、CT 性を持つ電子状態の内部回転ポテンシャルも50度付近に平衡角を持つことが判明した。90度では CT 状態は基底状態からの光吸収はしないが、90度から離れるに従って、2つの電子状態間のカップリングが大きくなり、LE 状態の遷移モーメントを借りて CT 状態も直接光吸収するようになる。2つのポテンシャルの交差点付近に LIF スペクトルの新しいプログレッションが表れたことになる。実際には、これを逆にたどってシミュレーションを行い、CT 状態の内部回転ポテンシャルを求めている。

新しい CT 性を持った電子状態が LE 状態近傍に現れること、また、アントラセンとアニリンの分子面が直交していないことは、これまでの TICT 状態の常識を覆すものである。しかし、BA と ADMA との挙動の差はこれらの結果から、非常によく説明される。まず、BA に比べて、ADMA は低い極性を持つ溶媒中でも用意に CT 状態を生成するが、これは ADMA の CT 状態が既に低いエネルギーにあって容易に CT 状態になることを示している。また、BA から生じる CT 状態は完全な電荷分離を予想させる双極子モーメントを持っているのに、ADMA では電荷分離は部分的である可能性があると言われてきた。これは、BA の CT 状態が直交完全電荷分離型であるのに比べて、ADMA では CT 状態の平衡角が直角でないために共役が起こり、電荷分離が不完全になると考えて良い。

このように本研究では、これまで ADMA を含む一群の電荷移動状態生成の際の異常な挙動について推定されてきた原因を、ジェット分光の手法と分光学的な解析に基づいてはっきりと定量的に示すことが出来た。こうした方向は、内部回転と電子移動反応の関連をどのように考えるかという点で大きな示唆を与えるのみならず、もっと一般的に、複雑な有機分子系における電子移動反応の機構を明らかにする糸口を開くものとして高く評価される。主論文の一部は既に外国雑誌に論文として発表されており、他の部分は投稿中である。これらは共著であるが、申請者が主体となって研究を進めたものである。

本申請論文は当該分野に新しい方法論と、概念を導入しており、博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認められた。さらに、本論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した研究分野について口頭試問を行った結果、合格と認めた。